

早稲田大学大学院 先進理工学研究科

博士論文審査報告書

論 文 題 目

Fast, High-Yield Fabrication Processes
of Low-Resistivity, Flexible Carbon Nanotube Films

低抵抗カーボンナノチューブ・フレキシブル膜の
高速・高収率作製プロセスの開発

申 請 者

Hiroyuki	SHIRAE
白江	宏之

先進理工学専攻 応用化学研究A

2018 年 2 月

本学位論文では、カーボンナノチューブ(CNT)を対象に、その合成、分散、塗布による低抵抗フレキシブル膜の高速・高収率作製プロセスの開発を目的としている。フレキシブル透明導電膜は CNT の重要な応用先の一つとして盛んに研究されてきたが、その多くは性能向上を主眼とし、生産性や収率を考慮したプロセス開発は遅れている。本学位論文では、液相での物理操作と気相での化学反応に対し、ナノスケールで現象を理解し装置およびプロセスの開発へと繋げ、質と量の両立を図ったものである。

第一章では先行研究および関連技術を概説し、その内容を踏まえ、第二章では本論文の目的を説明している。第三章では、高結晶性の CNT が未だに高価な現状を踏まえ、高スループット合成のための基礎技術を開発した。火炎法により 10 秒スケールで合成された $(\text{CoO})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ ナノパウダーを触媒とし、10 秒スケール・1000 °C 前後の高速・高温操作により触媒活性化と CNT 合成を検討した。Co 過剰のナノパウダーは CoO の表面偏析と還元により速やかに活性化でき、高結晶性の CNT を合成できることを示した。ナノスケールでの現象解明は学術的に、10 秒スケールでの触媒調製は工学的に、価値が高いと評価できる。第四章では、CNT の分散における質と量の間のトレードオフを説明し、その解決法を提案・開発した。CNT 凝集体を界面活性剤水溶液に添加、短時間の超音波照射で弱く分散し、遠心分離により上澄みを分取し薄膜作製に利用し、沈殿物に界面活性剤水溶液を添加して分散に再利用する繰り返しプロセスである。この方法で、界面活性剤水溶液利用では最高性能の透明導電膜を収率 90%以上で実現、またパターン濾過法により CNT パターンのロスフリー印刷も実現した。加えて、分散した CNT を分取することで凝集体の分散が促進されること、質と量の両立には分散した CNT を速やかに系外に取り出すことが重要と明らかにした。これらの現象解明は学術的に、質と量を両立するプロセスは工学的に、価値が高いと評価できる。第五章では、第四章の知見をもとに連続分散プロセスを開発した。回分操作では、超音波照射以外の操作に多くの時間が必要であり生産性が低い。そこで、超音波分散槽の底部に金属メッシュを設け、分散槽に CNT 凝集体を含む界面活性剤水溶液を連続供給し、分散槽にて凝集体の分散と分散した CNT の分取を同時に行った。分散槽中の溶液の滞留時間で CNT の分散時間を制御でき、回分操作での最適値 3 分程度が連続操作でも好適と確認した。プロセス全体の時間を超音波照射に用いることで生産性を大幅に向上、1 L の小型分散槽で 60 万 m^2 /年の透明導電膜に必要な分散液を調製できると見積もった。良質の CNT 分散液の高速・高収率分散は、工学的に価値が高いと評価できる。

以上、CNT の合成、分散、塗布によるフレキシブル導電膜作製において、高速な触媒活性化と高結晶性 CNT 合成、良質な CNT 分散液の高収率・高速調製、および低抵抗 CNT 膜の高収率・簡易製膜を実現したことが、本論文の工学的価値とすることができる。よって本論文は、博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。

審査員

(主査) 早稲田大学 教授 博士 (工学) 東京大学 野田 優
(署名)

早稲田大学 教授 工学博士 早稲田大学 平沢 泉
(署名)

名古屋大学 教授 博士 (材料科学) 北陸先端科学技術大学院大学
竹延 大志
(署名)

富士フイルム株式会社 工学修士 東京工業大学 五十嵐 達也
(署名)

早稲田大学 教授 博士 (工学) 早稲田大学 小柳津 研一
(署名)
